

Эффекты адсорбции одновалентных и двухвалентных атомов на поверхности германена

Бутин Антон Владиславович

Лебедев Николай Геннадьевич

Волгоградский государственный университет

Лебедев Николай Геннадьевич, д.ф.-м.н.

steamdefense4fun@gmail.com

В последние годы наблюдается стойкий интерес к адсорбционным свойствам германена, так как выявление механизмов взаимодействия чужеродного атома с германеновой структурой важно как с фундаментальной (перенос заряда, рассеяние носителей, поверхностный магнетизм), так и с прикладной точки зрения (допирование, пассивация, сенсорика). В данной работе авторы рассматривали электронные свойства гидрогенизированного силицена и германена с помощью методов теории функционала плотности. Квантово-химическими расчетами показано, что при адсорбции атома водорода в германене появляется энергетическая щель с прямым зазором с энергией 3.2 эВ. Данная особенность потенциально интересная для оптоэлектроники в синем и фиолетовом спектре.

Целью настоящей работы является изучение электронно-энергетических характеристик германена с адсорбированными на его поверхности одновалентными и двухвалентными атомами. Для достижения цели решались следующие задачи: построение геометрической модели двумерного германена с адсорбированными атомами; квантово-химический расчет электронного строения выбранных моделей в рамках методов теории функционала плотности; выявление закономерностей процессов адсорбции атомов и их самоорганизации на поверхности германена.

Для расчета электронного строения германена как идеального, так и с примесями, использовались методы теории функционала плотности (DFT) с использованием обменно-корреляционного потенциала B3LYP в базисе STO-3G.

Как следует из таблицы, длины адсорбционных связей $R_{ад}$, как и следовало ожидать, растут с увеличением ковалентного радиуса адатома.

Анализ результатов квантово-химических расчетов показывает, что граничные молекулярные орбитали, т.е. верхняя занятая (ВЗМО) и нижняя вакантная (НВМО), составлены преимущественно из атомных $4p_z$ -орбиталей. Как следует из таблицы, величины энергий $E_{ВЗМО}$ и $E_{НВМО}$ изменяются в результате атомарной адсорбции. А именно, одновалентные адатомы незначительно (на 0.27 эВ) уменьшают энергию $E_{ВЗМО}$ и увеличивают $E_{НВМО}$. Двухвалентный атом практически не изменяет энергию $E_{НВМО}$, а энергия $E_{ВЗМО}$ уменьшается свыше 2.7 эВ.

Структура	$R_{ад}$, Å	$E_{ВЗМО}$, эВ	$E_{НВМО}$, эВ	$E_{ад}$, эВ	q
Ge3.3	-	β : -1.3 α : -1.6	β : -0.54 α : -0.05	-	$q(\text{Ge})$: 0.03
Ge3.3+H	1.41	β : -2.17 α : -1.35	β : -0.16 α : 0.005	-0.14	$q(\text{Ge})$: 0.11 $q(\text{H})$: -0.08
Ge3.3+F	1.76	β : -2.17 α : -1.63	β : -0.54 α : -0.27	0.15	$q(\text{Ge})$: 0.37 $q(\text{F})$: -0.2
Ge3.3+O	2.2	β : -1.35 α : -4.89	β : -0.81 α : -0.54	2.39	$q(\text{Ge})$: 0.07 $q(\text{O})$: -0.19

Изменение величин граничных энергий $E_{ВЗМО}$ и $E_{НВМО}$ свидетельствует об изменении свойств нанотрубок в результате адсорбции, в частности, об увеличении реакционной способности данных систем. Т.е. адсорбированные на поверхности германена частицы увеличивают его сродство к другим адсорбирующимся частицам. Разница между граничными энергиями германена с одновалентными адатомами незначительна, что свидетельствует об общности физических свойств таких структур.

Анализируя заряды на адатомах можно сделать вывод, что в результате адсорбции произошел перенос заряда с германена на адатом. Причем величина заряда зависит от электроотрицательности адатомов и увеличивается в ряду H, F, O.

Энергия адсорбции атомов и молекул рассчитывалась как разность полных энергий продуктов реакции и реагентов. Оценивая результаты, полученные при расчете величины $E_{\text{адс}}$, представленные в таблице можно сделать вывод, что абсолютное значение энергии адсорбции возрастает с ростом электроотрицательности и валентности адатомов. Отрицательные значения энергии адсорбционной связи указывают на то, что система находится в энергетически устойчивом состоянии. Как следует из таблицы, энергия адсорбции $E_{\text{ад}}$ сильно зависит от типа атома, который присоединяется на германеновую поверхность. Так, чем выше сродство к электрону, например, у кислорода, тем энергетически менее выгодна адсорбция.

Список публикаций:

- [1] Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Артюх А.А. // *Успехи химии*. 2014. Т. 83. Вып. 3. С. 251–279
- [2] Aoki H., Dresselhaus M.S. *Physics of Graphene*. Springer International Publishing Switzerland, 2014
- [3] Герп А.В., Нестоклон М.О., Ясцеевич И.Н. // *ЖЭТФ*, 2015, Том 148, Вып. 1, с. 133 – 139
- [4] M. Houssa, G. Pourtois, V. V. Afanas'ev, and A. Stesmans *Electronic properties of two-dimensional hexagonal germanium* // *Applied Physics Letters* 96, 082111 (2010).
- [5] M. E. Davila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio and G. Le Lay *Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene* // *New J. Phys.* 16: 095002 (2014).
- [6] A. Acun, L. Zhang, P. Bampoulis, M. Farmanbar, Avan Houselt, A. N. Rudenko, M. Lingenfelder, G. Brocks, B. Poelsema, M. I. Katsnelson and H. J. W. Zandvliet *Germanene: the germanium analogue of graphene* // *J. Phys.: Condens. Matter* 27 (2015) 443002 (11pp).
- [7] L. Zhang, P. Bampoulis, A. van Houselt, and H. J. W. Zandvliet *Two-dimensional Dirac signature of germanene* // *Applied Physics Letters* 107, 111605 (2015).

Изучение функциональных групп материалов класса ZIF для специфической сорбции йода

Ерофеева Елена Александровна

Бутова Вера Валерьевна

Южный федеральный университет

Солдатов Александр Владимирович д.ф.-м.н

bulanovaenaa@gmail.com

Металлоорганические каркасные структуры (МОК) [1] – это новый класс пористых материалов, состоящий из ионов металлов, соединённых органическими молекулами-линкерами в высоко-симметричной кристаллической решетке. Эти материалы обладают уникальными свойствами, такими как высокая удельная площадь поверхности (вплоть до 1000-10000 м²/г [2]) и возможность модифицирования структуры под конкретные задачи [2]. МОК применяют для разделения и хранения газов, катализа, адресной доставки лекарств и т.д.

ZIF (от англ. Zeolitic Imidazolate Framework – цеолитные имидазольные каркасы) являются подклассом МОК с топологией цеолитов и высокой удельной площадью поверхности. ZIF применяют для специфической адсорбции и разделения газов [3]. Функциональные группы на молекулах линкеров оказывают сильное влияние на сорбционные свойства получаемого материала. В частности, ZIF с неполярными функциональными группами могут адсорбировать и удерживать неполярные молекулы, тогда как полярные функциональные группы обеспечивают специфическую сорбцию полярных молекул.

В настоящей работе мы сосредоточились на двух изоструктурных ZIF (*рис.1*) - ZIF-65 и ZIF-8 [4-7]. Единственным отличием между ними является функциональная группа линкера: в ZIF-65 – это полярная нитрогруппа, а в ZIF-8 – неполярная CH₃-группа. Это позволило нам изучить влияние полярности функциональной группы на специфические адсорбционные свойства выбранных ZIF в отношении йода.

Образцы были получены разработанным коллективом авторов микроволновым методом согласно опубликованным данным [5, 7]. Полученные образцы были всесторонне охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции, инфракрасной и XANES спектроскопии, термогравиметрического анализа (ТГА), пористость образцов была измерена методом сорбции азота при температуре -196 °С, удельная площадь поверхности рассчитана согласно модели БЭТ. Далее оба исследуемые образца были насыщены газообразным йодом [8]. Количество поглощенного йода в образцах определялось методами ТГА и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

Таким образом, были разработаны микроволновые методики синтеза позволяющие получить наночастицы ZIF-65 и ZIF-8 с высокой удельной площадью поверхности. Синтезированные образцы были протестированы для сорбции йода. Было определено, что ZIF-8 сорбирует йод и удерживает его вплоть до разложения каркаса (400°C), а ZIF-65 при нагревании йод десорбирует.